

Summary of JP 54-163400 A

A high dielectric constant composite comprising:

an insulating polymer, and

a charge transfer complex of high electroconductivity which makes a quinone an electronic acceptor, and is blended at a rate not more than 10wt% in the abovementioned insulating polymer.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—163400

⑮Int. Cl.²

H 01 B 3/30

H 01 G 4/18

識別記号

⑮日本分類

62 C 622

59 E 101.32

庁内整理番号

6574—5E

6790—5E

⑬公開 昭和54年(1979)12月25日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭高誘電率組成物

電工株式会社内

⑯特 願 昭53—72477

⑰出 願 昭53(1978)6月14日

⑱発 明 者 池野忍

門真市大字門真1048番地 松下

⑲発 明 者 三川礼

生駒市新旭ヶ丘11—16

⑳出 願 人 松下電工株式会社

門真市大字門真1048番地

㉑代 理 人 弁理士 松本武彦

明 細 書

1. 発明の名称

高誘電率組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁性ポリマーと、キノンを電子アクセプターとし、上記絶縁性ポリマー中に10wt%以下の割合でブレンドされた高電導性の電荷移動錯体とからなることを特徴とする高誘電率組成物。

(2) 電荷移動錯体の比抵抗値が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である特許請求の範囲第(1)項記載の高誘電率組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明はフィルムコンデンサ材料等として用いられる高誘電率組成物に関する。

そして、この発明は、薄膜形成能、加工性にすぐれ、高誘電率でかつ低損失の高誘電率組成物を提供することを目的とする。

近時、電子機器の小型化に伴い、その構成部品であるコンデンサも、より小型化および高性能化されることが望まれている。

ところで、コンデンサの静電容量Cは、よく知られているように、

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 (A / t)$$

ここに、 ϵ_r :誘電体の比誘電率(以下、単に「誘電率」という)

ϵ_0 :真空の誘電率

A:有効電極面積

t:誘電体の厚み

で表わされる。したがって、コンデンサの静電容量Cを大きくするためには、誘電率 ϵ_r が高く薄膜形成能のある誘電体を用いることが望まれる。

ところが、従来より用いられているポリステレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の高分子材料は、誘電率および加工性が良く、薄膜形成能を有し、かつ、巻取りが可能であるというすぐれた利点を備えたものではあるが、その誘電率が2~4と低いため、いまだ十分に満足できるものではなかつた。そこで、このような高分子材料の誘電率を高めるための試みは従来からいくつかなされてきたが、シ

ノエチル化セルロース、ポリ弗化ビニリデン等で例示されるように、そのほとんどが双極子モーメントの大きな有機基の配向分極を利用するものであつた。

しかしながら、配向分極の利用による高誘電率化には、1) 高分子のような内部粘性の高い媒体中の双極子は高周波領域では電場に追隨して動くことができず、誘電率が低下し、 $\tan \delta$ が増加する、2) 双極子モーメントの大きな極性基の存在はイオン性不純物の解離を促進し、吸湿性を高めやすいほか、ポリマーの絶縁性を低下させる等の不利益の発生が避け難いと考えられ、実際上も上記両物質によつて達成される誘電率が10~15程度と低いものであつたため、配向分極を利用するのではなく、界面分極を利用して高誘電率化を図る方法がこの発明者らによつて提案されている。すなわち、図面に模式的に示すように、誘電率 ϵ_1 、導電率 σ_1 の媒体A中に、誘電率 ϵ_2 、導電率 σ_2 ($\sigma_2 > \sigma_1$) の異成分Bを粒子状に分散させるようにする方法がそれである。この場合、媒体A中における

(3)

動錯体が得られることがあり、ことに、そのような電子アクセプターを、ジアミノピレン、ジアミノデュレン、ジベンゾフェノチアジン、ビス(ジチオ)ナフタセン等の強い電子ドナーと組合せた場合には、比抵抗値の極めて低い電荷移動錯体を得られることが分かり、TCNQ以外のもののうちで、好ましいと思われる電子アクセプターにつき種々探求した結果、ついに、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、絶縁性ポリマーと、キノンを電子アクセプターとし、上記絶縁性ポリマー中に10 wt%以下の割合でブレンドされた高電導性の電荷移動錯体とからなることを特徴とする高誘電率組成物をその要旨とする。

つぎに、この発明を詳しく説明する。

この発明にかかる高誘電率組成物の電荷移動錯体はキノンを電子アクセプターとする。キノンとしてはハロゲン、シアノ基のような電子吸引性の置換基を有するものが好ましい。

その例としては、p-クロルアニル、p-ブロム

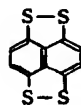
異成分Bの分散状態はマイクロには不均一でありマクロには均一となつてゐるため、このようにしてつくられた複合物に電圧を印加すると、異成分B中の電子的キャリアは外部電場に追隨して移動するが、異成分Bが絶縁性の媒体Aによつて覆われているため、このキャリアは絶縁相との界面でせき止められ、もはや直流電導に寄与することができないので、ここに集積して分極を示すことになる。このような分極すなわち界面分極によつて、この複合物は高誘電率特性を示すのである。

この発明者らは、界面分極の利用による高誘電率化法のひとつとして、テトラシアノキノジメタン(以下、「TCNQ」と略す)およびその類縁化合物を電子アクセプターとする高電導性の電荷移動錯体(CT錯体)を分散成分として用い、これを絶縁性ポリマーにブレンドすることも提案し、界面分極を利用した高誘電率組成物の提供にすでに成功している。しかし、その後の研究の結果、TCNQ以外のものを電子アクセプターとして用いる場合であつても比抵抗値の比較的低い電荷移

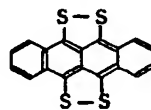
(4)

アニル、ジクロルジシアノ-p-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体や3, 3', 5, 5'-テトラハロ-p-ジフェノキノン等のジフェノキノン誘導体が挙げられる。

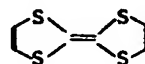
電子ドナーとしては、ジアミノピレン、ジアミノデュレン、ジベンゾフェノチアジンのほか、式



で表わされるビス(ジチオ)ナフタレンやこのもののSがSeに代つたビス(ジセレノ)ナフタレンあるいはこれらの誘導体、さらに、式



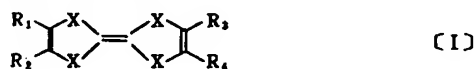
で表わされるビス(ジチオ)ナフタセンやこのもののSがSeに代つたビス(ジセレノ)ナフタセンあるいはこれらの誘導体が用いられ、さらに、式



(5)

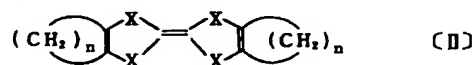
(6)

で示されるテトラチオフルバレンを代表とする一連の構造近似化合物、すなわち、たとえば下記〔I〕、〔II〕、〔III〕のような化合物およびその誘導体も有効に用いられる。



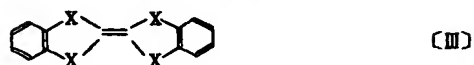
ここに、 $X = S, Se$

$R_1 \sim R_4 = H, CH_3, C_2H_5$



ここに、 $X = S, Se$

$n = 8, 4$



ここに、 $X = S, Se$

この発明に用いられる電荷移動錯体（CT錯体）の例とその比抵抗値を示せば下記(1)、(2)のとおりである。これらのCT錯体は、いずれもその比抵抗値が $10^5 \Omega\text{-cm}$ 以下であり、電導性成分として極めて好ましいものである。

(7)

(1) ベンゾキノン誘導体を電子アクセプターとするCT錯体

ドナー	アクセプター	比抵抗値 [$\Omega\text{-cm}$]	(ドナー)/(アクセプター) [モル比]
1,6-ジアミノピレン	p-クロルアニル	10^0	1
"	ジクロルジアン-p-ベンゾキノン	10^2	1
"	p-ブロムアニル	10^3	1
ジベン[c,h]フェノチアジン	ジクロルジアン-p-ベンゾキノン	10^1	2
"	ジブロムジアン-p-ベンゾキノン	10^2	15
ジベン[c,h]フェノセナジン	ジクロルジアン-p-ベンゾキノン	10^3	1
ジアミノデレン	p-クロルアニル	10^4	1
"	p-ブロムアニル	10^4	1
フェノチアジン	ジクロルジアン-p-ベンゾキノン	10^4	1
"	ジブロムジアン-p-ベンゾキノン	10^4	1
フェノセナジン	ジクロルジアン-p-ベンゾキノン	10^4	1
ベン[c]フェノチアジン	ジクロルジアン-p-ベンゾキノン	10^4	1
"	ジブロムジアン-p-ベンゾキノン	10^4	1
5,6:11,12-ビス(ジオ)ナフタセン	o-クロルアニル	4	8
"	o-ブロムアニル	8	3
"	テトラジアンエチレン	15	15

(8)

(2) ジフェノキノン誘導体を電子アクセプターとする C T 錯体

ドナー	アクセプター	比抵抗値 [Ω -cm]	(アクセプター)/(ドナー) [モル比]
フェロセン	3,8,5,6'-テトラクロロ-p-ジフェノキノン	2.4	2
フェロセン	3,8,5,6'-テトラブロモ-p-ジフェノキノン	8.2	2
p-フェニレンジアミン	"	6.6	2

絶縁性ポリマーとしては、絶縁性が高く、かつ、C T 錯体とのブレンドによつて薄膜をつくることのできる高分子材料でありさえすれば何でもよい。すなわち、絶縁性ポリマーは熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれであつてもよい。誘電体としては誘電損失の小さいことが望まれるので、絶縁性ポリマーも通常は誘電損失の小さなもののなかから選ばれる。しかし、このようなものに限定されることはない。この発明の場合の絶縁性ポリマーとして用いられるものを例示すれば、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキシド等である。

(8)

界面分極の利用によつて高誘電率化するためには、前述のように、電導性成分がポリマー中に粒子状に分散することが重要であるから、ブレンドする C T 錯体とポリマーとが完全に相溶するのではなく、むしろ適度な親和性を有する程度にとどまることが望ましい。この点、一般にコンデンサ用ポリマーとして用いられているポリスチレン、ポリスルホン等上掲の各ポリマーは、C T 錯体を均一に溶解することができず、ミクロに不均一に分散させるだけであるから、好ましいのである。

絶縁性ポリマーに対する C T 錯体の配合割合は、10 wt% 以下、好ましくは 7 wt% 以下である。C T 錯体の配合割合が 10 wt% を超えると、組成物はやはり高誘電率ではあるが電導性が増すため誘電体として不適当となるからである。

この発明にかかる高誘電率組成物の比抵抗値は、絶縁性ポリマーの種類と C T 錯体の含量等の関係によつて種々異なるが、誘電体としての性質からすれば、一般には $10^{10} \Omega$ -cm 以上のものであることが望ましい。

つぎに、ブレンド法について説明する。

ミクロに不均一に分散した不均一誘電体を得るためには溶液ブレンドが好適であるが、ロール混練その他の方法も除外しない。溶液ブレンド法は、C T 錯体と絶縁性ポリマーの両者を単一または混合溶媒中で溶解してキャスト法によりフィルムにする方法である。一般に、残留溶媒は組成物の $\tan \delta$ を増加させるので、低損失の組成物を得る場合には、熱時乾燥を行い、残留溶媒をできるだけ少なくする必要がある。別法としては、絶縁性ポリマーのフィルムを、電導性成分（上記 C T 錯体）を溶解した溶液中で膨潤させて、フィルム内に電導性成分を拡散させた後、このフィルムを取出し、乾燥する方法も考えられる。

一般に、C T 錯体は、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン系の溶媒に溶解しやすいので、通常これらの溶媒が實用されるが、これらに限定されるものではなく、テトラヒドロフラン、アセトン、クロロホルムその他の溶媒も単独であるい

は混合して用いられる。均一でピンホールのないフィルムを作成するためには、むしろ、沸点差の異なる溶媒を混合して用いる方が好ましいと言える。

この発明にかかる高誘電率組成物は、上記のように、比抵抗値の低い高電導性の電荷移動錯体を電導性成分として用いているので高周波領域まで高誘電率であり、かつ、低損失であるとともに、有機物質からなる分散成分が絶縁性ポリマーにブレンドされてなるブレンドポリマーであるから、薄膜形成能、加工性にすぐれるという特長がある。

つぎに、この発明の実施例を説明する。

[実施例1]

ジベンゾ〔c, h〕フェノチアジン 1.80 g (6ミリモル) を 400 ml のベンゼン中で加熱し溶解させる。そして、この溶液に、ジクロルジアン-p-ベンゾキノン 0.68 g (3ミリモル) を 100 ml のベンゼンに溶解させた溶液を加えて、モル比が 2 : 1 の錯体を得た。つぎに、この錯体から錠剤を成形してその比抵抗を測定したところ、

02

第 1 表

サンプル No.	錯体含量 (wt%)	比抵抗値 (Ω -cm)	誘電率						性	
			f(Hz)	50	110	1K	10K	100K	1M	
1	1.5	10^{11}	ϵ	26	26	26	26	25	22	
			$\tan \delta$	0.012	0.011	0.0090	0.0090	0.037	0.22	
2	3.0	10^{11}	ϵ	77	77	76	76	73	48	
			$\tan \delta$	0.0079	0.0074	0.0070	0.017	0.12	0.58	

04

10 Ω -cm と低抵抗値を示し、ブレンド用有機電導性化合物として極めて有用であることがわかった。

そこで、上のようにして得た電荷移動錯体とポリスチレンの所定量をそれぞれとり、これらをジメチルホルムアミド中で均一に混和した後、これをガラス板上にキャストし、室温で真空乾燥した。そして、殆んどの溶媒が蒸発した後、60℃でさらに30時間真空乾燥することによつて、サンプル No. 1, 2 のブレンドポリマーフィルムを得た。つぎに、これらのフィルムの両面に、それぞれアルミニウムを真空蒸着して3電極をとり出し、室温で電気測定を行つた。その結果を錯体含量とともに第1表に示す。

(以下余白)

03

[実施例2]

文献 (C. Marshall, C. Stumm, Bull. Soc. Chim. France, 1949, 418) に従つて、ナフタセンとイオウをトリクロルベンゼンとともに加熱することにより、5, 6 : 11, 12 - ビス (ジチオ) ナフタセンを得た。このビス (ジチオ) ナフタセン 0.44 g をトリクロルベンゼン 200 ml 中で加熱し溶解させて、不溶分を濾過した後、この溶液の中へ 0.25 g の o-クロルアニルをトリクロルベンゼン 30 ml に溶かした溶液を加え一昼夜放置することによつて、モル比が 8 : 1 とビス (ジチオ) ナフタセンが過剰の電荷移動錯体を得た。この錯体を加圧して錠剤を成形し、その室温での比抵抗値を求めたところ、4 Ω -cm と非常に高電導性であり、ブレンド用の電導性成分として適していることがわかった。

そこで、この電荷移動錯体と UCC 社製のポリスルホン (P-1700) を実施例1と同様の方法でブレンドすることによつて、サンプル No. 3, 4 のブレンドポリマーフィルムを得た。これら

05

2種のブレンドポリマーの錯体含量と室温における電気測定結果を第2表に示す。

(以下余白)

第 2 表

サンプル No.	錯体含量 (wt%)	比較物値 ($\Omega\text{-cm}$)	誘電特性					
			f (Hz)	50	110	1K	10K	100K 1M
3	3.0	10^{12}	ϵ	49.1	48.7	48	47	42 35
			$\tan \delta$	0.013	0.013	0.014	0.037	0.10 0.15
4	7.0	10^{10}	ϵ	127	127	125	118	109 109
			$\tan \delta$	0.0072	0.0072	0.011	0.061	0.19 0.19

06

4. 図面の簡単な説明

図面は界面分極が生じる高誘電率組成物の構造模式図である。

A・・・媒体 B・・・異成分（電導性成分）

特許出願人 松下電工株式会社

代理人 弁理士 松 本 武 彦

